

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256358

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

C07F 7/10

C09K 3/00

C23C 22/68

(21)Application number : 05-039901

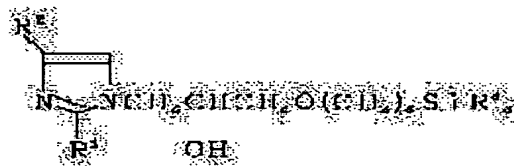
(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 01.03.1993

(72)Inventor : TSUCHIDA KATSUYUKI
KUMAGAI MASASHI
OGINO YUKIO**(54) NEW IMIDAZOLESILANE COMPOUND AND ITS PRODUCTION, AND METAL SURFACE TREATING AGENT USING THE SAME**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound as a metal surface treating agent capable of imparting heat resistance and resist adhesiveness to a metal surface.

CONSTITUTION: A compound of formula I (R¹ is H or 1-20C alkyl; R² is H, vinyl or 1-5C alkyl; R³ is 1-3C alkyl). This compound can be obtained by reaction of an imidazole compound of formula II with a 3-glycidoxypropylsilane compound of formula III without using solvent or in an organic solvent (e.g. chloroform) pref. in a moisture-free atmosphere such as in nitrogen or argon gas at 80-200°C. The compound of formula I is useful as a metal surface treating agent for copper, zinc or alloys thereof, esp. for copper foils used in e.g. copper-clad laminates for printed circuits.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256358

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 7 F 7/10

T 8018-4H

C 0 9 K 3/00

R 9155-4H

C 2 3 C 22/68

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願平5-39901

(22)出願日

平成5年(1993)3月1日

(71)出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 土田 克之

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
会社日鉦共石内

(72)発明者 熊谷 正志

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
会社日鉦共石内

(72)発明者 荻野 幸男

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式
会社日鉦共石内

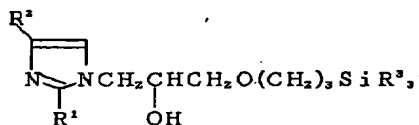
(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 新規イミダゾールシラン化合物及びその製造方法並びにそれを用いる金属表面処理剤

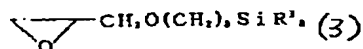
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 金属表面に耐熱性及びレジスト密着性を付与することができるシラン化合物その製法及びそれを含む金属表面処理剤を提供する。

【構成】 (1) イミダゾールシラン化合物。



(2) 式(2)のイミダゾール化合物と式(3)の3-グリシドキシプロピルシラン化合物とを、80~200℃で反応されることを特徴とする前記1記載のイミダゾールシラン化合物の製造方法。



(3) (1)記載のイミダゾールシラン化合物の少なく

とも1種を有効成分とする金属表面処理剤。

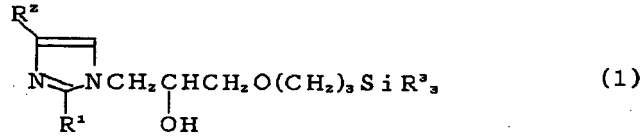
(R¹ は水素又はアルキル基、R² は水素、ビニル基又はアルキル基、R³ はアルキル基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される新規イミダゾール化合物

*ゾールシラン化合物。

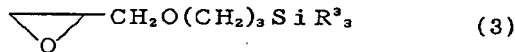
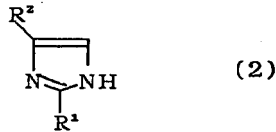
【化1】



(ただし、一般式(1)において、R¹は水素又は炭素数が1~20のアルキル基、R²は水素、ビニル基又は炭素数が1~5のアルキル基、R³は炭素数が1~3のアルキル基を示す)

【請求項2】 下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(3)で表される3-グリシドキシプロピルシラン化合物とを、80~200℃で反応させることを特徴とする請求項1記載のイミダゾールシラン化合物の製造方法。

【化2】



(ただし、一般式(2)、(3)において、R¹は水素又は炭素数が1~20のアルキル基、R²は水素、ビニル基又は炭素数が1~5のアルキル基、R³は炭素数が1~3のアルキル基を示す)

【請求項3】 請求項1記載の一般式(1)で表されるイミダゾールシラン化合物の少なくとも1種を有効成分とする金属表面処理剤。

【請求項4】 請求項1記載の一般式(1)で表されるイミダゾールシラン化合物の少なくとも1種を有効成分とする銅箔用表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属表面のレジスト密着性、耐熱性の改善等を行うための表面処理剤、特にプリント回路用銅張積層板等に用いられる銅箔用表面処理剤として有用な新規なイミダゾールシラン化合物及びその製造方法、並びにその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント回路用の銅張積層板は銅箔を紙-フェノール樹脂含浸基材やガラス-エポキシ樹脂含浸基材等に加熱、加圧して積層して形成され、これをエッチングして回路網を形成し、これに半導体装置等の素子を搭載することにより電子機器用のボードが作られる。これらの過程では、基材との接着、加熱、酸やアルカリ液への浸漬、レジストインクの塗布、ハンダ付け等が行われるため、銅箔には各種の性能が要求される。たとえば、通常M面(粗化面、以下同様)と呼称されている基

材と接着される側には主として基材との接着性、耐薬品性等が要求され、又M面の反対側の通常S面(光沢面、以下同様)と呼称されている側には主として耐熱性、耐湿性、レジスト密着性等が要求されている。

【0003】とくに最近では銅箔の光沢面に対する要求特性の中でも、耐熱酸化性とともに、メッキレジスト、エッチングレジスト等のレジストとの密着性が重要になってきている。これは、印刷回路の微細化にともない、エッチング精度を上げるためにはレジストが銅箔面に密着していることが基本だからである。レジスト密着性が悪いと、塩酸等のエッチング液がレジスト膜の下側に浸透するので、狭い巾の回路パターンを形成することが困難となる。

20 【0004】従来、一般に、レジスト印刷工程においてはレジストと銅箔との密着性をよくするために印刷前に銅箔の機械的研磨が行なわれている。しかしながら、最近、工程の省略化や印刷回路板の高密度化に伴う銅箔の薄箔化により、レジスト密着性改善のための機械的研磨工程を省略する傾向にある。他方で、上記の通り、印刷回路の回路巾の狭小化に伴い、レジスト密着性が重要視されている。従って、工程数の増加を伴うことなく、薄い銅箔をも対象としてレジスト密着性を改善する対策が必要である。もちろん、それは耐熱酸化性、半田濡れ性といった光沢面に要求される他の特性、更には剥離強度、耐塩酸性といった粗化面に要求される他の特性を損なうものであってはならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、S面の要求性能である優れた耐熱性、レジスト密着性を金属表面に付与することができる新規なシラン化合物、その製造方法、及びそれを用いた新規な金属表面処理剤、特に銅箔用表面処理剤を提供することを目的とするものである。

【0006】

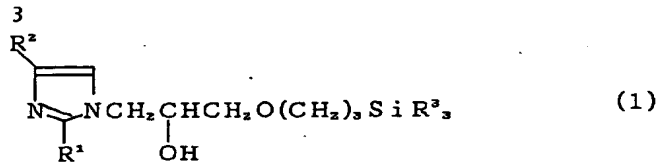
40 【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を進めた結果、特定のイミダゾール環を有するシラン化合物が金属表面に優れたレジスト密着性と耐熱性を付与することができることを見出した。

【0007】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであり、その要旨は、

(1) 下記一般式(1)で表される新規イミダゾールシラン化合物、

【0008】

【化3】

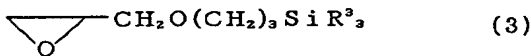


【0009】（ただし、一般式（1）において、R¹は水素又は炭素数が1～20のアルキル基、R²は水素、ビニル基又は炭素数が1～5のアルキル基、R³は炭素数が1～3のアルキル基を示す）

（2）下記一般式（2）で表されるイミダゾール化合物と下記一般式（3）で表される3-グリシドキシプロピルシラン化合物とを、80～200℃で反応されることを特徴とする前記1記載のイミダゾールシラン化合物の製造方法、

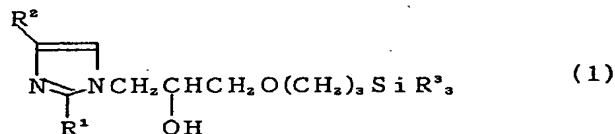
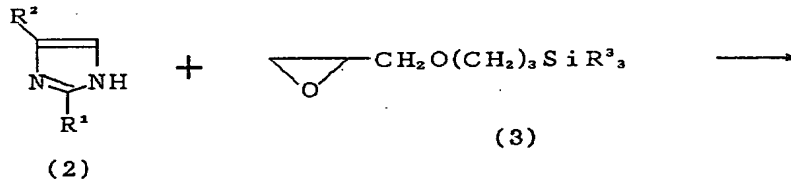
【0010】

【化4】



【0011】（ただし、一般式（2）、（3）において、R¹は水素又は炭素数が1～20のアルキル基、R²は水素、ビニル基又は炭素数が1～5のアルキル基、R³は炭素数が1～3のアルキル基を示す）

（3）前記1記載の一般式（1）で表されるイミダゾール*



【0015】（上記式中、R¹は水素又は炭素数が1～20、好ましくは1～17のアルキル基、R²は水素、ビニル基又は炭素数1～5、好ましくは1～3のアルキル基、R³は炭素数1～3のアルキル基を示す）

上記一般式（2）で表されるイミダゾール化合物として好ましいのは、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール、2,4-ジアルキルイミダゾール等である。これらのうちとくに好ましいのは、イミダゾール；2-アルキルイミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール；また、2,4-ジアルキルイミダゾールとしては、2-エチル-4-メチルイ

*ルシラン化合物の少なくとも1種を有効成分とする金属表面処理剤、

（4）前記1記載の一般式（1）で表されるイミダゾールシラン化合物の少なくとも1種を有効成分とする銅箔用表面処理剤である。

【0012】以下に本発明をさらに詳細に説明する。上記一般式（1）におけるR¹は、水素又は炭素数が1～20のアルキル基であるが、特に合成の容易性から水素、メチル基、エチル基、ウンデシル基、ヘプタデシル基等が好適である。R²は水素、ビニル基又は炭素数が1～5のアルキル基であるが、特に合成の容易性から水素、メチル基、ビニル基等が好適である。R³又はR⁴は炭素数が1～3のアルキル基であるが、特に合成の容易性からメチル基、エチル基が好適である。

【0013】本発明の上記イミダゾールシラン化合物（1）は、一般式（2）で表されるイミダゾール化合物と一般式（3）で表される3-グリシドキシプロピルシラン化合物とを、80～200℃で反応させることにより製造することができる。その反応を式で示すと次のようになる。

【0014】

【化5】

ミダゾール等を挙げることができる。又上記一般式

（3）で表される3-グリシドキシプロピルシラン化合物は、3-グリシドキシプロピルトリメチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリエチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリプロピルシランである。

【0016】上記イミダゾール化合物と3-グリシドキシプロピルシラン化合物との反応は、80～200℃の温度に加熱したイミダゾール化合物に0.1～10モル倍量の3-グリシドキシプロピルシラン化合物を滴下させながら行うと良く、反応時間は5分～2時間程度で十分である。この反応は特に溶媒を必要とはしないが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等

の有機溶剤を反応溶媒として用いてもよい。尚、この反応は、水分を嫌うので、水分が混入しないように、乾燥した窒素、アルゴン等の水分を含まない気体の雰囲気下で行うことが好ましい。

【0017】上記イミダゾールシラン化合物を金属表面処理剤として用いる場合、その対象金属には特に制限はない。たとえば銅、亜鉛及びこれらの合金等の表面処理剤として有用である。しかし、銅の表面処理剤として用いることが好適であり、特にプリント回路用銅張積層板等に用いられる銅箔の表面処理剤として用いると本発明の効果を十分に発揮することができる。この銅箔には銅箔の表面を粗面化処理したもの、銅箔に黄銅層形成処理したもの、クロメート処理したもの、亜鉛-クロム基混合物被覆処理したもの等も包含される。

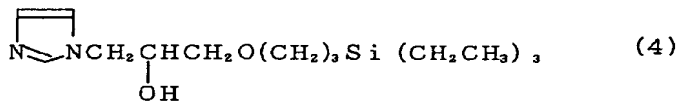
【0018】上記イミダゾールシラン化合物は、少なくともその一種をそのまま直接金属表面に塗布してもよいが、水、メタノール、エタノール等のアルコール類、更には、アセトン、酢酸エチル、トルエン等の溶剤で0.001~20重量%になるように希釈し、この液に金属を浸漬させる方法で塗布することが簡便で好ましい。尚、このイミダゾールシラン化合物は単独で用いてもよいが、複数のイミダゾールシラン化合物を混合して用いてもよく、また他の防錆剤、或いは、カップリング剤等と混合して用いてもよい。

【0019】

【実施例】

イミダゾールシラン化合物の合成1

(イミダゾール化合物と3-グリシドキシプロピルトリキ



【0023】実施例2, 3

実施例1のイミダゾールに代えて、2-エチル-4-メチルイミダゾール(実施例2)、又は2-ウンデシルイミダゾール(実施例3)を使用した以外は実施例1と同様に反応を行った。反応生成物は、いずれも透明な橙色の粘稠な液体として得られ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより単一成分であることを確認した。この生成物の同定は、実施例1と同様に¹H-NMR、IR及びMSにより行った。実施例2の¹H-NMRを図3に、IRを図4に示し、また実施例3の¹H-NMRを図5に、IRを図6に示す。それらの分析結果は次のとおりである。

【0024】(実施例2)

¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm); 0.5~0.6 ppm(m, 8H)、0.9~1.0 ppm(t, 9H)、1.2~1.3 ppm(t, 3H)、1.5~1.7 ppm(m, 2H)、2.1, 2.2 ppm(s, 3H)、2.6~2.7 ppm(m, 2H)、3.4~3.5 ppm(m, 4H)、3.8~3.9 p

*エチルシランとの反応)

実施例1

イミダゾール3.4g(0.05mol)を95℃で融解し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリエチルシラン14.9g(0.05mol)を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに95℃の温度で1時間反応させた。

【0020】反応生成物は透明な黄色の粘稠な液体として得られた。この反応生成物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーより単一成分であることを確認した。この生成物について、¹H-NMR、IR、MSスペクトル分析を行った。¹H-NMRを図1に、IRを図2に示す。その分析結果は次のとおりである。

【0021】¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm); 0.5~0.6 ppm(m, 8H)、0.9~1.0 ppm(t, 9H)、1.5~1.7 ppm(m, 2H)、3.3~3.5 ppm(m, 4H)、4.0~4.2 ppm(m, 3H)、6.95 ppm(s, 1H)、7.0 ppm(s, 1H)、7.35 ppm(s, 1H)、7.45 ppm(s, 1H) IR: 3150(OH)、2800~3000(C-H)、1250, 1020(SiCH₂CH₃) MS: 298(M⁺)

これらの結果から、上記化合物は下記構造式(4)で表わされる構造を有することがわかった。

【0022】

【化6】

pm(m, 1H)、3.9~4.1 ppm(m, 2H)、6.55, 6.6 ppm(s, 1H)、7.35 ppm(s, 1H)

IR: 3130(OH)、2800~3000(C-H)、1250, 1020(SiCH₂CH₃)

MS: 340(M⁺)

(実施例3)

¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm); 0.5~0.7 ppm(m, 8H)、0.9~1.1 ppm(m, 12H)、1.2~1.5 ppm(m, 16H)、1.5~1.9 ppm(m, 4H) 2.6~2.8 ppm(m, 2H)、3.4~3.5 ppm(m, 4H)、3.9~4.1 ppm(m, 3H)、6.85 ppm(s, 1H)、6.95 ppm(s, 1H)、7.35 ppm(s, 1H)

IR: 3150(OH)、2800~3000(C-H)、1250, 1020(SiCH₂CH₃)

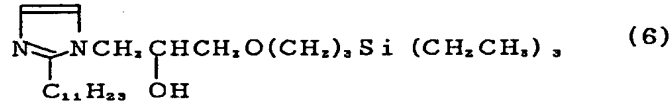
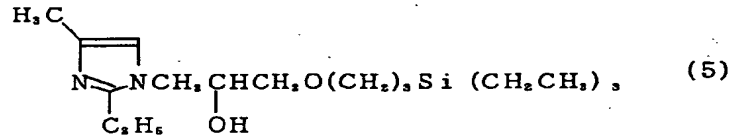
これらの結果から上記化合物は、それぞれ下記構造式(5)、(6)で表わされる構造を有することを確認し

た。

【0025】

*【化7】

*



【0026】次に、以上生成したイミダゾールシランを銅箔の表面処理剤として評価した。評価方法は以下の通りである。

耐熱性試験

電解銅箔（厚さ75 μm 、4.5 \times 4.5cm）をアセトンで脱脂し、3%の硫酸水溶液で洗浄した。この銅箔の光沢面に、前記実施例1～3で得られたイミダゾールシラン化合物をそれぞれ6重量%の濃度になるようにメタノールに溶解し、この溶液をスピンコーターで塗布し、0.3 μm のイミダゾールシラン化合物の薄膜を作※

※成し、これを試験片とした。

【0027】この試験片をそれぞれ、180 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 、220 $^{\circ}\text{C}$ 、240 $^{\circ}\text{C}$ の温度の恒温槽に30分間入れて、加熱処理した。比較のため何も塗布しない銅箔（以下「ブランク」とする）について同様に加熱処理した。加熱後の変色の程度で耐熱性を評価し、結果を表1に示した。

【0028】

【表1】

種々のイミダゾールシラン化合物処理箔の耐熱性評価結果

処理剤	耐 熱 性 (30min)			
	180 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	220 $^{\circ}\text{C}$	240 $^{\circ}\text{C}$
ブランク	2	2	1	1
実施例1	4	2	2	2
" 2	3	2	2	2
" 3	3	2	2	2

注： 5：変色なし、4：わずかに変色、3：少し変色、2：橙色または黄色に変色、1：黒褐色に変色

【0029】UVインク（レジスト）密着性試験

電解銅箔（厚さ75 μm 、4.5 \times 4.5cm）をアセトンで脱脂し、3%の硫酸水溶液で洗浄した。この銅箔の光沢面を前記得られた実施例1～3の0.4重量%イミダゾールシラン水溶液（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.003%添加）中に浸漬した。浸漬後、水洗し、ドライヤーで乾燥し、表面処理箔を作成した。

【0030】上記表面処理箔上にUVインク（田村化研

製USR-2G高）を10 μ 塗布し、紫外線により硬化した（2700mJ/cm 2 ）。密着性試験は沸騰水浸漬前後について、碁盤目試験（JIS K 5400）により評価した。比較のため5-メチルベンゾトリアゾールで処理した銅箔について、同様の試験を行なった。結果を表2に示した。

【0031】

【表2】

種々のイミダゾールシラン（トリエチル体）のUVインク密着試験
結果 * 1

処 理 剤	煮 沸 処 理 (2 時 間)	
	0 回(煮沸処理前)	1 回(煮沸処理後)
5-メチルベンゾトリアゾール	×	×
実 施 例 1	○	○
実 施 例 2	○	○
実 施 例 3	○	○

注：* 1 基準目試験より評価（JIS K 5400）

○：密着性良好、 ×：密着性不良

【0032】

【発明の効果】本発明の新規なイミダゾールシラン化合物は金属表面処理剤、特に銅箔用表面処理剤として有用なもので、金属表面に耐熱性及びレジスト密着性を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた化合物の¹H-NMRスペクトル

* 【図2】同IRスペクトル

【図3】実施例2で得られた化合物の¹H-NMRスペクトル

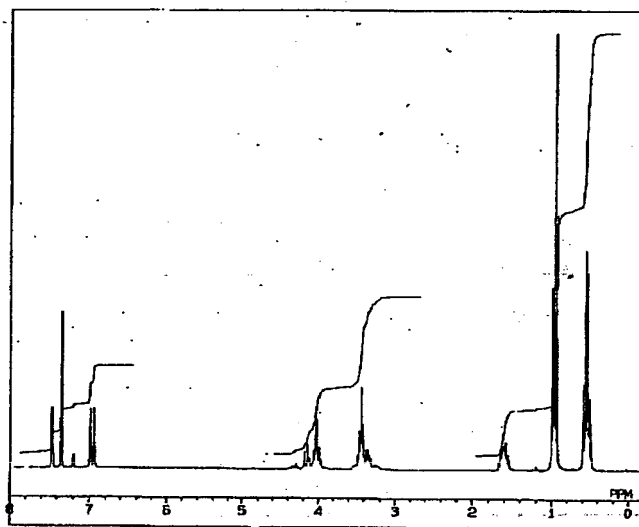
【図4】同IRスペクトル

【図5】実施例3で得られた化合物の¹H-NMRスペクトル

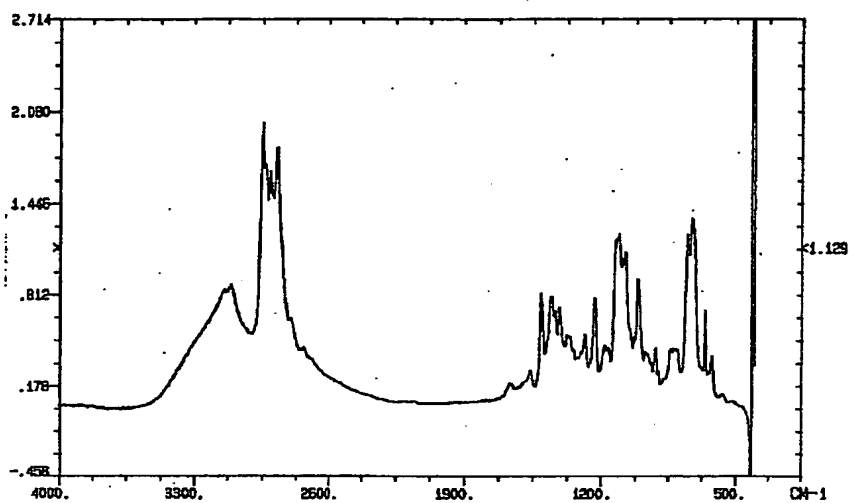
【図6】同IRスペクトル

*

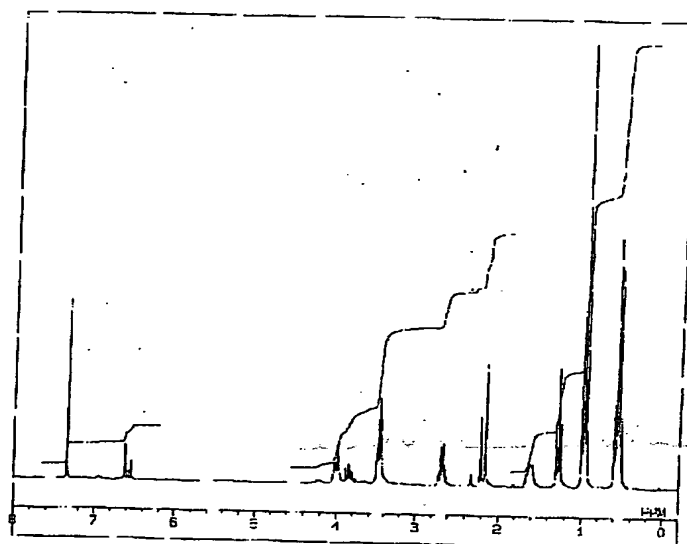
【図1】



【図2】



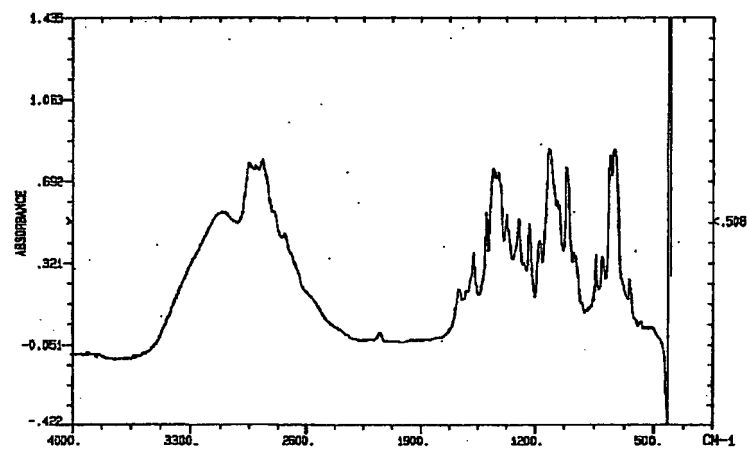
【図3】



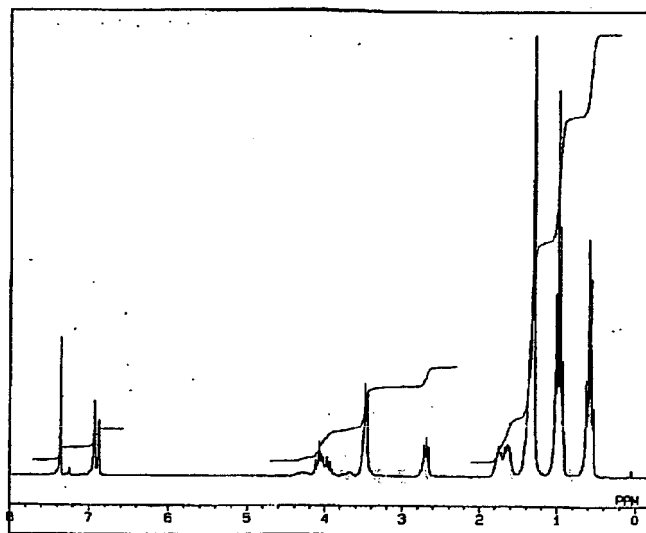
(8)

特開平6-256358

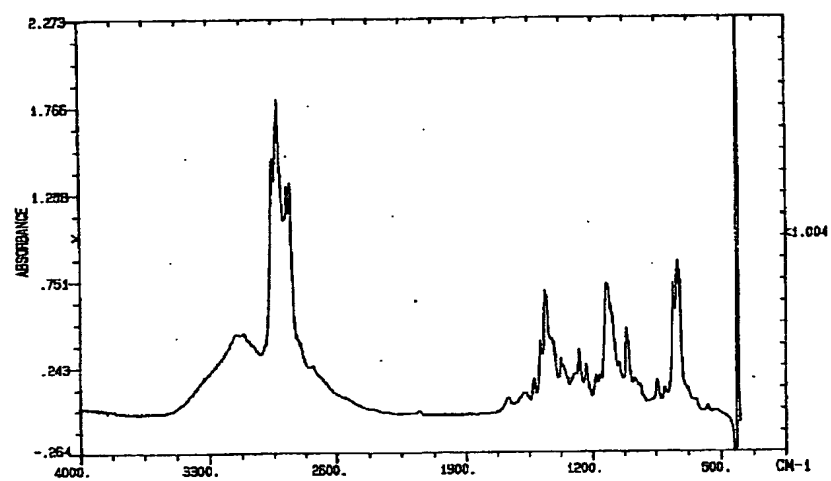
【図4】



【図5】



【図6】



This Page Blank (uspto)